

## PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND ITS USE

**Patent number:** JP2002038119  
**Publication date:** 2002-02-06  
**Inventor:** SHIGEMORI KAZUNORI  
**Applicant:** TOYO INK MFG CO  
**Classification:**  
- **international:** C09J175/00; B32B27/00; C08G18/10; C08G18/16;  
C08G18/30; C08G18/32; C09J7/02  
- **european:**  
**Application number:** JP20000230511 20000731  
**Priority number(s):** JP20000230511 20000731

Abstract not available for JP2002038119

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE IS BLANK**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-38119

(P2002-38119A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 175/00		C 0 9 J 175/00	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	D 4 J 0 0 4
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 3 4
18/16		18/16	4 J 0 4 0
18/30		18/30	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-230511(P2000-230511)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 重森 一範

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧性接着剤およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 プリスターを生じることなく、透明で、安定して長時間使用可能な樹脂組成物、感圧性接着剤、またその製造方法及びそれらを用いた感圧接着性シート、積層体また、偏光板接着用に適した感圧性接着剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 ポリオール (a) とポリイソシアネート (b) とを触媒 (c) の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー (B) を、ポリアミン (d) と不飽和二重結合を有する化合物 (e) とをマイケル付加反応させた化合物 (f) で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂に、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物 (g) を反応させてなるウレタン樹脂であって、かつ、ウレタン樹脂全体に占めるウレタン及びウレア結合の重量が10～40重量%であるウレタン樹脂を含む感圧性接着剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂に、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)を反応させてなるウレタン樹脂であって、かつ、ウレタン樹脂全体に占めるウレタン及びウレア結合の重量が10~40重量%であるウレタン樹脂を含む感圧性接着剤。

【請求項2】さらに、硬化剤(E)を配合することを特徴とする請求項1記載の感圧性接着剤。

【請求項3】ウレタン樹脂組成物を含む感圧性接着剤であって、ウレタン樹脂100重量部に対してヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体2重量部添加した樹脂組成物20g/m<sup>2</sup>をポリエチレンテレフタレート上に塗布し、ポリカーボネート板と張り合わせ、100℃のオープン中で30日間放置したとき、プリスターを発生しないことを特徴とする感圧性接着剤。

【請求項4】ウレタン樹脂が、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂に、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)を反応させてなるウレタン樹脂である請求項3記載の感圧性接着剤。

【請求項5】ウレタン樹脂全体に占めるウレタン及びウレア結合の重量が10~40重量%であるウレタン樹脂を含む感圧性接着剤の製造方法であって、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてウレタンプレポリマー(B)を合成する第1の工程、前記ウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長して末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C)を合成する第2の工程、前記末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C)と、イソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)とを反応させてウレタン樹脂接着剤(D)を合成する第3の工程、前記ウレタン樹脂接着剤(D)に硬化剤(E)を配合する第4の工程からなることを特徴とする感圧性接着剤の製造方法。

【請求項6】基材上に、請求項1~4のいずれか記載の感圧性接着剤を塗布してなる粘着テープまたはシート。

【請求項7】プラスチック成型品、請求項1~4のいずれか記載の感圧性接着剤、およびプラスチック成型品またはガラスを積層してなる積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種プラスチック成形品の表面に貼付した場合、ふくれやめくれなどのプリスターの発生を防止しうる、感圧性接着剤、偏光板接着用に適した感圧性接着剤及びその製造方法と感圧性接着剤シート、積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラスチックを被着体とする粘着シートは、耐光性、価格、透明性、粘着物性のコントロールの容易性などの点から、アクリル重合体を主成分とした感圧性接着剤が使用されている。しかし、ガスバリア性の高いポリエステルなどを基材に用いた場合、被着体プラスチックからのアウトガスによる発泡(プリスター)が、外観を悪化するため問題となっている。この現象は、基材のプラスチックフィルムが被着体からのアウトガスのバリアとなるため、逃げ場のなくなったガスの圧力によりプリスターが発生するものと思われる。

【0003】特開平2-51577号公報には、粘着層に充填剤を添加し、アウトガスの逃げ道形成と、吸着を行わせることでこの問題を解決している。しかし、このような充填剤によるガスの逃げ道形成法は、フィルムの透明性を犠牲にするため、透明ラベルとして使用できないなどの問題が生じた。

【0004】特公平7-98923号公報ではアクリル系単量体と、片末端に共重合可能な不飽和二重結合を有するマクロモノマーを共重合せしめた重量平均分子量(Mw)15万~200万のグラフトポリマーを粘着成分とすることで、このプリスターが減少できると記載されている。しかし、この方法では、マクロモノマーの共重合性が悪いため、一部未反応のマクロモノマーが残り、物性に悪影響を与えることや、アクリル系単量体とマクロモノマーの相溶性の点で、そのアクリル系単量体種やマクロモノマー種、及びその共重合部数に限界があり、粘着層に濁りを生ずる場合があった。また、マクロモノマーはコストが高いという問題もあった。

【0005】特開平11-12553号公報では、特定のスチレン系もしくは $\alpha$ -メチルスチレン系の粘着付与剤を、Mwが80万以上のアクリル系共重合体に添加することで、透明性に問題がなく、また上記プリスターの問題をクリアした透明粘着フィルムを記載している。しかし、この粘着付与剤は、耐光性、耐熱性が悪く、紫外線下や高温の環境下で長期間放置すると、褐色に着色し、非常に外観が悪くなるという問題があった。

【0006】特開平6-49425号公報や特開平8-3521号公報では、特定のモノマー組成を有するアクリル重合体に、それぞれ金属キレート系、アジリジン系架橋剤を配合することにより、耐プリスター性が発現できると記載されている。しかし、これら特定の架橋剤に限定された場合、一般に用いられるイソシアネート系架橋剤を用い

た場合と比べ、比較的架橋速度が高くなるため、基材に対する投錯性が低いこと、また形成された粘着層が応力緩和能に乏しいため、長期間の使用に際しては、浮きやはがれが生ずる問題があり、適用範囲が限定された。

【0007】また、液晶素子は、電極の配置された2枚の基板間に存在しておりこの2枚の基板の外側にさらに偏光板がまたは、偏光板と位相差板との積層板からなっている。

【0008】しかし、この偏光板を接着させるためには、高い、プリスター抑制能力が要求されるし、その製造工程から再剥離性も要求される。

【0009】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、プリスターを生じることなく、透明で、安定して長時間使用可能な樹脂組成物、感圧性接着剤、またその製造方法及びそれらを用いた感圧接着性シート、積層体また、偏光板接着用に適した感圧性接着剤を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、研究を重ねた結果、ウレタン樹脂が、耐プリスター性を有することを見だし、本発明を完成させた。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明はポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂に、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)を反応させてなるウレタン樹脂であって、かつ、ウレタン樹脂全体に占めるウレタン及びウレア結合の重量が10~40重量%であるウレタン樹脂を含む感圧性接着剤に関する。

【0012】また、本発明は、さらに、硬化剤(E)を配合することを特徴とする上記感圧性接着剤に関する。

【0013】また、本発明は、ウレタン樹脂組成物を含む感圧性接着剤であって、ウレタン樹脂100重量部に対してヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体2重量部添加した樹脂組成物20g/m<sup>2</sup>をポリエチレンテレフタレート上に塗布し、ポリカーボネート板と張り合わせ、100℃のオーブン中で30日間放置したとき、プリスターを発生しないことを特徴とする感圧性接着剤に関する。

【0014】また、本発明は、ウレタン樹脂が、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂

に、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)を反応させてなるウレタン樹脂である上記感圧性接着剤に関する。

【0015】また、本発明は、ウレタン樹脂全体に占めるウレタン及びウレア結合の重量が10~40重量%であるウレタン樹脂を含む感圧性接着剤の製造方法であって、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてウレタンプレポリマー(B)を合成する第1の工程、前記ウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長して末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C)を合成する第2の工程、前記末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C)と、イソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)とを反応させてウレタン樹脂粘着剤(D)を合成する第3の工程、前記ウレタン樹脂粘着剤(D)に硬化剤(E)を配合する第4の工程からなることを特徴とする感圧性接着剤の製造方法に関する。

【0016】また、本発明は、基材上に、上記感圧性接着剤を塗布してなる粘着テープまたはシートに関する。

【0017】また、本発明は、プラスチック成型品、上記感圧性接着剤、およびプラスチック成型品またはガラスを積層してなる積層体に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に用いるウレタンプレポリマー(B)は、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とのウレタン化反応により得られたものを用いる。

【0019】本発明に用いられるポリオール(a)としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールとジイソシアネートの反応物であるポリウレタンポリオール、多価アルコールのポリエーテル付加物等を用いる。

【0020】本発明に用いるポリエステルポリオールとしては、公知のポリエステルポリオールを用いることができる。酸成分としてテレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられ、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘブタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、ポリオール成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。その他、ポリカプロラクトン、ポリ(β-メチル-γ-バレロラクトン)、ポリバレロラクトン

等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等も挙げられる。ポリエステルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が500~5,000で2官能以上のポリエステルポリオール、更に好ましくは分子量500~2,000の2官能以上のポリエステルポリオールを用いる。

【0021】本発明に用いるポリエーテルポリオールとしては、公知のポリエーテルポリオールを用いることができる。例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の官能基数が2以上のものを用いることができる。ポリエーテルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が500~5,000で2官能以上のポリエーテルポリオール、更に好ましくは分子量が500~2,000の2官能以上のポリエーテルポリオールを用いる。

【0022】本発明に用いるポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート(b)の反応物であるポリウレタンポリオールとしては、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート(b)のウレタン化反応物、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネート(b)のウレタン化反応物、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールとポリイソシアネート(b)のウレタン化反応物が含まれる。本発明のポリウレタンポリオールは、両末端成分がポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとなり、両末端は水酸基である。ここで使用されるポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールは先に記載の化合物である。ポリイソシアネート(b)は後に記載するポリイソシアネート(b)である。ポリウレタンポリオールの分子量は、低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が500~5,000で2官能以上のポリウレタンポリオール、更に好ましくは分子量が500~2,000の2官能以上のポリウレタンポリオールを用いる。

【0023】本発明に用いる多価アルコールのポリエーテル付加物とは、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールにポリエーテルポリオールを付加したものである。部分エステル化した多価アルコールとポリエーテルポリオールの付加物も利用できる。この場合、ポリエーテル部分はブロックポリマーであってもランダムポリマ

ーであってもよい。ポリエーテルポリオールを付加した末端は水酸基であるが、部分的にアルキル基や芳香族炭化水素基で封鎖されていてもよい。

【0024】また、本発明では必要に応じて一部エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のグリコール類、エチレンジアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等の多価アミン類も併用することができる。

【0025】本発明に用いられるポリイソシアネート(b)としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0026】芳香族ポリイソシアネートとしては、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【0027】脂肪族ポリイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0028】芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0029】脂環族ポリイソシアネートとしては、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン

等を挙げることができる。

【0030】また一部上記ポリイソシアネート (b) のトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、イソシアヌレート環を有する3量体等も併用することができる。前述の多価アルコールポリエーテル付加物とジイソシアネートの反応物もポリイソシアネート (b) として使用することができる。

【0031】本発明に用いられるポリイソシアネート (b) としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロンジイソシアネート) 等が好ましい。

【0032】本発明に用いられるポリアミン (d) と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物 (e) とをマイケル付加反応させた化合物 (f) としては、公知のポリアミン (d) と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物 (e) とをマイケル付加反応させたアミン化合物を使用することができる。ポリアミン (d) と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物 (e) とをマイケル付加反応させたポリアミン化合物を使用すると、ポリアミン (d) 単独の場合と比較すると、鎖延長が穏やかな反応になり、制御が格段に容易になって好ましい。

【0033】本発明に用いる公知のポリアミン (d) としては、エチレンジアミン、イソホレンジアミン、リシン、フェニレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4-ジアミン、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等のジアミンを挙げることができる。イソホレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンは、反応の制御が容易で衛生性に優れていることから好ましい。

【0034】本発明に用いる少なくとも不飽和二重結合を有する化合物 (e) としては、アミンとマイケル付加できる不飽和二重結合を含む官能基を2つ以上有する物質であれば特に制限されるものではない。その具体的な例としては、(メタ) アクリレートモノマー、ビニル基、エチニル基を有する化合物等が挙げられる。本発明に用いる(メタ) アクリレートモノマーとしては、ブチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ) アクリレート、テトラプロピ

レングリコール(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリレートモノマーが挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0035】アクリレートモノマーとメタクリレートモノマーを比較すると、アクリレートモノマーの方がマイケル付加反応の効率がよく好ましい。2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート等の水酸基を有する(メタ) アクリレートモノマーを用いるとマイケル付加反応を促進し好ましい。ブチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート等の長鎖アルキル基を有する(メタ) アクリレートモノマーを用いると粘着力が向上し好ましく、マイケル付加反応後の生成物は、アミノ基の活性水素の平均1個が(メタ) アクリレートと反応したものである。

【0036】ポリアミン (d) と(メタ) アクリレートモノマーのマイケル付加反応は、ポリアミン (d) のアミノ基の活性水素1モルと(メタ) アクリレートモノマーの二重結合基1モルが反応し、常温、無触媒でも反応は進むが、窒素雰囲気下で加熱しながら60~100℃で反応させると適度な反応速度になり好ましい。ポリアミン (d) と(メタ) アクリレートは実質的に等モルで反応させることが好ましい。

【0037】本発明に用いるビニル基またはエチニル基を有する化合物としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪酸ビニル化合物、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等の $\alpha$ -オレフィン化合物、酢酸アリル、アリルアルコール、アリルベンゼン、シアン化アリル等のアリル化合物、スチレン、シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサノール、ビニルメチルケトンなどのビニル化合物、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、ジアリルエーテル、ジビニルベンゼン、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート等のエチニル化合物等が挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0038】ポリアミン (d) とビニル基またはエチニル基を有する化合物とのマイケル付加反応は、ポリアミン (d) のアミノ基の活性水素1モルとビニル基またはエチニル基1モルが反応する。ポリアミン (d) は電子吸引性の基を持つ化合物のビニル基またはエチニル基に容易にマイケル付加をするため、シアン化ビニルがビニ

ル基またはエチニル基を有する化合物として好ましい。電子吸引性基を持たない化合物でも金属触媒の存在で反応が可能になる。触媒存在下で加熱しながら60~100℃で反応させると適度な反応速度になり好ましい。ポリアミン(d)とビニル基またはエチニル基を有する化合物は実質的に等モルで反応させることが好ましい。

【0039】本発明に用いるウレタン樹脂のウレタン・ウレア結合含有率はウレタン樹脂全体の10~40重量%が好ましい。ウレタン・ウレア結合含有率が10重量%より下であると、樹脂の凝集力が不足し、プリスター抑制能力が悪く、40重量%を超えるとウレタン樹脂が感圧性接着剤としての物性を示さなくなる。なお本発明でいうウレタン・ウレア結合含有率は以下の様にして算出した。

【0040】ポリオール(a)の末端の水酸基は全てウレタン結合に、ポリアミン(d)の末端のアミン基はすべてウレア結合に、活性水素を有する化合物(g)のイソシアナト基との反応部位がアミノ基であるときはウレア結合に、水酸基であるときはウレタン結合に、それぞれ変換するとして、これらの合計の全量に対する重量%をウレタン・ウレア結合含有率とする。ウレタン結合の重量は59(-NHCOO-)ウレア結合の重量は58(-NHCONH-)とすると、ウレタン・ウレア結合含有率は以下の式において算出できる。なおここで反応するイソシアナト基は全てポリイソシアネート(b)に由来する。ウレタン・ウレア結合含有率(%) =  $\{ (加えたポリオール(a)のモル数 \times 水酸基末端の数 \times 59) + (加えたポリアミン(d)のモル数 \times アミン基末端の数 \times 58) + (加えた活性水素を有する化合物(g)のモル数 \times 58 \text{ または } 59) \} / \text{固形分の重量} \times 100$  本発明に用いる活性水素を有する化合物(g)としては、水酸基を有するモノアミン化合物、アルコールが好ましく、モノアミン化合物としては、2-アミノ-2-メチル-プロパノール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール等が挙げられる、アルコールとしては、公知のアルコールを用いることができる。好ましくはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

【0041】鎖延長反応で作製したウレタン樹脂(C)は、末端がイソシアナト基であるウレタンプレポリマー(B)と、ポリアミン(d)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)とを配合してなるが、活性水素を有する化合物(g)は、ウレタン樹脂(C)末端の未反応で残るイソシアナト基と反応して樹脂の反応活性を安定化させる。活性水素を有する化合物(g)が、2-アミノ-2-メチル-プロパノールの場合、アミノ基と水酸基両方が、ウレタン樹脂(C)の末端イソシアナト基と反応可能であるが、アミノ基の反応性の方が高く、優先的にイソシアナト基と反応する。

【0042】本発明に用いられる触媒(c)としては公知の触媒を使用することができる。例えば3級アミン系化合物、有機金属系化合物等が挙げられる。

【0043】3級アミン系化合物としてはトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、DBU等が挙げられる。

【0044】有機金属系化合物としては錫系化合物、非錫系化合物を挙げることができる。錫系化合物としてはジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキサイド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキシライド、トリブチル錫エトキシライド、ジオクチル錫オキサイド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

【0045】非錫系化合物としては、例えばジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライドなどのチタン系、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛系、2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0046】本発明に用いられる触媒(c)としては、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、2-エチルヘキサン酸錫等が好ましく、場合によっては単独、もしくは併用することもできる。

【0047】本発明のウレタンプレポリマー(B)の合成等で使用される溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン等が挙げられる。ポリウレタンウレア樹脂の溶解性、溶剤の沸点等の点から特に酢酸エチル、トルエンが好ましい。

【0048】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)を反応させてウレタンプレポリマー(B)をつくるウレタン化反応は、種々の方法が可能である。1)全量仕込みで反応する場合と、2)ポリオール(a)、触媒(c)をフラスコに仕込み、ポリイソシアネート(b)を滴下する方法に大別されるが、反応を精密に制御する場合は2)が好ましい。ウレタンプレポリマー(B)を得る反応の温度は120℃以下が好ましい。更に好ましくは70~110℃である。120℃を越えると、アロハネート反応が進行し所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(B)が得られなくなる。また、反応速度の制御が困難になる。ウレタン化反応は、触媒(c)の存在下、70~110℃で2~20時間行



うのが好ましい。

【0049】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)の配合比は、末端にイソシアナト基が残るように、ポリオール(a)の水酸基モル当量1に対してポリイソシアネート(b)のイソシアノ基モル当量が1より大きくなる必要がある。適切な配合比は、化合物の反応性、3価以上の化合物の存在比などで大きく左右される。

【0050】ウレタンプレポリマー(B)とポリアミン(d)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)よりウレタン樹脂(C)を得る鎖延長反応は、1)ウレタンプレポリマー(B)溶液をフラスコに仕込み、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)を滴下する方法、2)ポリアミン(d)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)溶液をフラスコに仕込み、ウレタンプレポリマー(B)溶液を滴下する方法に大別される。安定した反応になる方で合成を行うが、反応に問題がなければ、操作が容易な1)の方法が好ましい。本発明の鎖延長反応の温度は、100℃以下が好ましい。100℃を超えると、所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(B)が得られなくなる。更に好ましくは70℃以下である。70℃でも反応速度は大きく、制御できない場合は、50℃以下が更に好ましい。

【0051】活性水素を有する化合物(g)を加える場合は、鎖延長反応終了後、70℃以下で加熱する。70℃を超えると、所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(B)が得られなくなる。反応の終点は、イソシアネート%測定、IR測定によるイソシアネートピークの消失により判断する。

【0052】ウレタン樹脂(C)の重量平均分子量は、GPCによる標準ポリスチレン換算分子量で1万以上が好ましい。更に好ましくは、3万以上である。重量平均分子量1万未満になると、粘着特性、特に保持力の低下が著しく、好ましくない。

【0053】本発明に関わるウレタン樹脂粘着剤には、必要に応じて、他の樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂を併用することもできる。また、用途に応じて、粘着付与剤、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合しても良い。

【0054】本発明に用いる硬化剤(E)としては、多官能イソシアネート化合物が挙げられる。多官能イソシアネート化合物としては、前述のポリイソシアネート化合物及びそれらのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、またはイソシアヌレート環を有する3量体等が用いられる。

【0055】本発明の感圧性接着シートは、前記の感圧性接着剤を、従来より慣用されている塗工方法によって、基材表面に塗工することにより製造することができる。

【0056】本発明に用いられる基材シートとしては、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタンなどのプラスチックシートやフィルム、合成紙、あるいはセルロース系シートやフィルム、さらには不織布などが挙げられる。このうち、透明なシートまたはフィルムに使用されるのが好ましい。これら基材となるシートには、用途により適当な図柄、文字などの印刷を施しておいてもかまわない。

【0057】本発明の積層体は、上記感圧性接着シートをプラスチック成型品に積層したもの、または、上記感圧性接着剤を用いて、プラスチック成型品とプラスチック成型品を積層したものである。積層の方法に特に制限はなく、公知の方法を使用することができる。

【0058】本発明に用いられるプラスチック成型品としては、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系ポリマー、及びこれらの複合体などのプラスチックより成型加工により製造されたフィルム、シート、成型品などを挙げることができる。

【0059】使用するプラスチック成型品にも特に制限はない。長期間の間にアウトガスを発生して積層シートとの間にプリスターを形成しやすいガス放散性プラスチックより成型された成型品の表面には、本発明の感圧性接着剤が好適に用いられる。

【0060】当該感圧性接着剤は、下記試験方法でプリスターを発生しないウレタン樹脂からなる感圧性接着剤である。

【0061】すなわち、前記ウレタン樹脂を、トルエンまたは酢酸エチルで希釈し、約5000mPa・sの粘度としたものに、前記ウレタン樹脂100部に対してトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト2部を必要量加え、良く混合した樹脂組成物溶液とした後、厚さ38μmのポリエチレンテレフタレート離型フィルム表面に、ドクターブレードで乾燥重量が20g/m<sup>2</sup>となるように塗工し、その直後、100℃のオーブンで2分間乾燥し、粘着面に25μmポリエチレンテレフタレートフィルムを積層し、粘着シートを作製する。これを室温で一週間熟成させたものから離型フィルムを剥がし、リップロールで、厚さ2mmの透明ポリカーボネート板に張り付け、積層体を作製する。これを100℃のオーブンに放置したとき、1時間後、及び30日後にプリスターの有無を判定する。

【0062】ここで「プリスターを発生しない」とは、積層体作製時に混入した気泡以外の新たな気泡が目視で観察されないことと定義する。

【0063】以上の感圧性接着剤を用いれば、ガス放散性プラスチックに対する感圧性接着剤、感圧性接着シート、及びガス放散性プラスチックを用いた積層体に用いてもブリスターを抑制できる。

【0064】本発明の感圧性接着剤、感圧性接着シートおよび積層体は、具体的には以下の用途に使用することができる。

【0065】例えば、建築物の窓、自動車、電車、航空機の窓などの日照調節フィルム、飛散防止フィルム、表面保護フィルムや、プラスチック成型品や金属などの表面保護フィルム、およびその積層体、また自動車、看板などに貼られるマーキングシートなどに用いることができる。

【0066】また、シートに光学フィルムを用いることで光学フィルム粘着シートとすることができ、液晶表示装置の偏光板、反射型偏光板、楕円偏光板、位相差板などに使用することができる。

【0067】また、防曇フィルム、ハードコートプラスチック、撥水シート、親水シートなどを用いることによりそれら特徴をもつ粘着シート、および積層体を形成することができ、具体的にはスキーや水泳などのゴーグル、オートバイや自動車レースに使用されるヘルメットのシールド、自動車や建築物に使用される鏡、窓などに使用できる。

【0068】また、コンパクトディスク、DVD、フロッピー（登録商標）ディスク、カセットテープ、ビデオテープなどのプラスチック成型品使用メディアやそのケースに使用されるラベルに使用することができる。

【0069】以下に合成例を示す。

#### 【0070】合成例1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン300g、トルエン300gを仕込み、2-ヒドロキシエチルアクリレート184g、2-エチルヘキシルアクリレート324gを室温で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン508gを加えたものを化合物(1)とする。

#### 【0071】合成例2

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン300g、トルエン300gを仕込み、2-ヒドロキシエチルアクリレート184g、エチルアクリレート176gを室温で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン360gを加えたものを化合物(2)とする。

#### 合成例3

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン300g、トルエン300gを仕込み、4-ヒドロキシブチルアクリレート254g、ブチルアクリレート224gを室温

で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン478gを加えたものを化合物(3)とする。

#### 合成例4

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコに2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン300g、トルエン300gを仕込み、2-ヒドロキシエチルアクリレート198g、エチルアクリレート190gを室温で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン388gを加えたものを化合物(4)とする。

#### 合成例5

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン300g、トルエン300g、酢酸銅0.2gを仕込み、1-エチニル-1-ヘキサノール438gを滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン438gを加えたものを化合物(4)とする。

#### 合成例6

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-1000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価112、三洋化成工業株式会社製)225g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)75g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル400gを加えた後、化合物(1)85gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度4,200cps、数平均分子量MN23,000、重量平均分子量MW96,000であった。

#### 合成例7

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-1000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価112、三洋化成工業株式会社製)225g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)75g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル396gを加えた後、化合物(2)69gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチル-プロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度4,500cps、数平均分子量MN25,000、重量平均分子量MW105,000であった。

## 合成例8

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-1000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価112、三洋化成工業株式会社製)225g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)75g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル398gを加えた後、化合物(3)79gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度4,400cps、数平均分子量MN24,000、重量平均分子量MW100,000であった。

## 合成例9

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-1000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価112、三洋化成工業株式会社製)225g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)75g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル395gを加えた後、化合物(4)67gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度4,600cps、数平均分子量MN26,000、重量平均分子量MW108,000であった。

## 合成例10

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-1000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価112、三洋化成工業株式会社製)225g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)75g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル397gを加えた後、化合物(5)75gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度4,400cps、数平均分子量MN24,000、重量平均分子量MW102,000であった。

## 合成例11

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを

備えた4口フラスコにPLACCEL210(2官能カプロラクトンポリオール、OH価114、ダイセル化学工業株式会社製)224g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)76g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル396gを加えた後、化合物(2)70gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度5,400cps、数平均分子量MN24,000、重量平均分子量MW102,000であった。

## 合成例12

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにクラレポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価112、株式会社クラレ製)225g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)75g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル386gを加えた後、化合物(2)69gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度5,500cps、数平均分子量MN21,000、重量平均分子量MW90,000であった。

## 合成例13

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価112、三洋化成工業株式会社製)246g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)53g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル227gを加えた後、化合物(2)74gを1時間で滴下し、さらに1時間熱成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度3,500cps、数平均分子量MN23,000、重量平均分子量MW95,000であった。

## 合成例14

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-1000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価11

2、三洋化成工業株式会社製) 208g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製) 92g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル410gを加えた後、化合物(2) 128gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製) 2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分40%、粘度3,000cps、数平均分子量MN20,000、重量平均分子量MW60,000であった。

#### 合成例15

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価112、三洋化成工業株式会社製) 257g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製) 43g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル220gを加えた後、化合物(2) 39gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製) 2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度3,500cps、数平均分子量MN23,000、重量平均分子量MW93,000であった。

#### 【0072】

##### 【実施例】実施例1

合成例6で合成したウレタン樹脂溶液100gに対して硬化剤(E)を2gを配合し、さらに酸化防止剤(i)を0.5g、紫外線吸収剤(j)を0.5g、光安定剤(k)を0.5gを配合した。硬化剤(E)は、ヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体75%酢酸エチル溶液を用いた。酸化防止剤(i)は、IRGANOX L 135(チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社)を用いた。紫外線吸収剤(j)はTINUVIN 571(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)を用いた。光安定剤(k)はTINUVIN 765(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)を用いた。

【0073】試験方法は次の通りである。

＜塗工方法＞上記ウレタン樹脂溶液を剥離紙にアブリケータで乾燥塗膜25μmになるように塗工し、100℃-2分乾燥し、塗工物を作成した。室温で1週間経過したものを以下の測定に用いた。

＜粘着力＞剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25μm)に転写し、厚さ0.4mmのステンレス板(SUS304)に23℃-65%RHにて貼着し、JISに準じてロール圧着し20分後、ショッパー型剥離試験器にて剥離強度(180度ピール、引っ張り速度300mm/分;単位g/25mm幅)を測定した。粘着力の測定においては、基材の強度を確保するために、シート基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25μm)を使用した。

＜偏光板とガラス基盤との粘着性＞剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、厚さ0.20mmの偏光板場に転写し、温度23℃湿度65%の条件下で7日間熟成させた後、この偏光板とガラス基板とを温度50℃、圧力5kg/cm<sup>2</sup>の条件下で20分間保持して接着させ、JISに準じてショッパー型剥離試験器にて剥離強度(180度ピール、引っ張り速度300mm/分;単位g/25mm幅)を測定した。

＜ブリスター抑制試験＞試験片をリップロールで厚さ2mmの透明ポリカーボネート板(日本テストパネル社製)に張り付け、積層体を作製した。この積層体形成時に混入した気泡にはマジックインキ(登録商標)で目印を付けた。張り付け1日後、100℃のオーブンに入れ、1時間後および30日後の様子を目視で観察した。◎・・・張り付け時に観察された以上の気泡が観察されない。

○・・・部分的に新たな気泡、フクレがある。

×・・・全体に新たな気泡、フクレがある。

#### 【0074】実施例2～9 比較例1

ウレタン樹脂を表1に示したものに変え、実施例1と同様の操作を行い実施例2～9、比較例1とした。

【0075】表1に実施例1～9、比較例1の粘着力、偏光板とガラス基盤との粘着力、ウレタン・ウレア結合の含有率、ブリスター抑制試験の結果を合わせて示す。

#### 【0076】

##### 【表1】

	主剤割合 合成例	粘着力 g f / 25 mm	銅箔とガラス 基板との粘着力 g f / 25 mm	ウレタン・ウレ ア結合含有量 (%)	ブリストア発現	
					1時間後	30日後
実施例 1	合成例 6	800	700	15.1	○	○
実施例 2	合成例 7	800	620	15.4	○	○
実施例 3	合成例 8	800	620	15.2	○	○
実施例 4	合成例 9	700	500	15.5	○	○
実施例 5	合成例 10	800	800	15.2	○	○
実施例 6	合成例 11	1000	850	15.8	○	○
実施例 7	合成例 12	1400	1250	15.4	○	○
実施例 8	合成例 13	800	400	12.1	○	○
実施例 9	合成例 14	700	500	18.1	○	○
比較例 1	合成例 15	800	620	8.4	×	×

【0077】

【発明の効果】以上のように、本発明の感圧性接着剤、感圧性接着剤シート、積層体は、各種プラスチック成形

品の表面に貼付した場合のふくれやめくれなどのブリストアの抑制が必要な用途に適する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

C 08 G 18/32

C 08 G 18/32

Z

C 09 J 7/02

C 09 J 7/02

Z

Fターム(参考) 4F100 AG00B AH03G AK01A AK01B  
 AK03 AK12 AK15 AK25 AK41  
 AK51G BA02 CA02 CA06  
 CA07 CB05 JK06 JL04 JL13G  
 YY00G  
 4J004 AA14 AB01 CA06 CC02 FA01  
 FA04  
 4J034 AA04 BA03 CA02 CA13 CA15  
 CB01 CB03 CB07 CB08 CC03  
 CC12 CC15 CC23 CC26 CC33  
 CC45 CC52 CC61 CC62 CC67  
 DA01 DB04 DB05 DB07 DC02  
 DC50 DF01 DF12 DF16 DF20  
 DF21 DF22 DG03 DG04 DG05  
 DG06 DG14 FA01 FA02 HA01  
 HA02 HA07 HA08 HA11 HB08  
 HC03 HC12 HC17 HC22 HC45  
 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67  
 HC70 HC71 HC73 JA42 KA01  
 KB02 KC08 KC16 KC17 KC18  
 KC35 KD02 KD12 KE02 QA05  
 QC05 RA08 SA01 SA05  
 4J040 EF061 EF101 EF111 EF131  
 EF221 EF291 EF301 JA09  
 KA16 LA01 MA05 MA10 MB03  
 NA17 PA23 QA02



**THIS PAGE IS BLANK**